

löst. Das Öl wird in einem Gemisch von Chloroform und Eisessig gelöst, welches ebenfalls mit Sublimat gesättigt ist. Zu dieser Lösung wird wässrige Jodkaliumlösung und unter Umschütteln tropfenweise die Brom-Jod-Lösung zugegeben, bis ein bestimmter Farbenton, gemessen an einer Vergleichslösung, erreicht wird. Noch weiter geht E. Milliau<sup>51)</sup>, indem er die Temperaturerhöhung mißt, welche bei Einwirkung der Jod- auf die Fettlösung eintritt, und welche unter Einhaltung bestimmter Bedingungen nahezu proportional der Jodzahl sein soll. (Letzteres klingt plausibel, da ja auch ein Zusammenhang zwischen Maumé- und Jodzahl bereits nachgewiesen wurde (s. o.). Ob aber die thermometrische Untersuchung an Genauigkeit die titrimetrische erreicht, muß fraglich erscheinen. D. Ref.). Eine wertvolle Arbeit über die Vorgänge bei der Chlorjodaddition verdanken wir H. Ingle<sup>52)</sup>. Sie bezweckt, die Jodzahlen auch für die organische Strukturchemie nutzbar zu machen, die erhaltenen Resultate sind aber auch für die Fettchemie von hohem Interesse und mag daher folgendes hier angeführt sein. Ein großer Überschuß von Chlorjod ist sowohl bei der Hübelschen als auch bei der Wijsschen Lösung aus dem Grunde nötig, weil alle Reaktionen, welche bei Herstellung und Anwendung jener Lösungen stattfinden, stark umkehrbar sind. Bei der Hübelschen Lösung muß der Überschuß noch größer sein als bei der Wijsschen, weil die Reaktion  $HgCl_2 + 2 J_2 = HgJ_2 + 2 HCl$  nie vollständig wird, es bleibt immer ein großer Teil des Jods frei. Die Konzentration des Chlorjods ist daher nie so groß wie bei Wijss, weshalb die letztere Lösung rascher wirkt und in manchen Fällen höhere Resultate liefert. In der Hübelschen Lösung ist vermutlich eine sehr unbeständige Verbindung  $ICl \cdot HCl$  vorhanden. Nur wenn die Anziehung der Doppelbindung gegenüber  $JCl$  stärker ist, als des  $JCl$  gegen  $HCl$ , wird  $JCl$  addiert. Negative Gruppen in Verbindung mit den doppeltgebundenen Kohlenstoffatomen erniedrigen jene Anziehung, sie schützen die Doppelbindung gegenüber  $JCl$ . Die Stärke dieses Schutzes hängt von der Natur der negativen Gruppe ab. Ist letztere stark negativ, so absorbiert die Verbindung sogar aus der Wijsschen Lösung kein  $JCl$ , wie z. B. Diphenylmaleinsäure. Die Wallersche Lösung setzt uns daher in den Stand, sogar verhältnismäßig schwach

negative Gruppen an der Doppelbindung zu erkennen. So absorbiert z. B. Eugenol aus der Hübelschen Lösung 6, aus der Wallerschen Lösung nur 2 Atome Jod. Daß die bei der Hübelschen Reaktion freiwerdende Säure nicht ein Produkt von Substitutionsprozessen ist, sondern durch die Einwirkung des Wassers auf die Jodchloride entsteht, konnte an dem Beispiel des Stilbens und Styrols experimentell gezeigt werden. An demselben Beispiel hatte Ingle schon früher gezeigt, daß die Jodchloride durch Einwirkung vor Jodkalium auf ihre alkoholische Lösung reduziert werden und Jod abspalten. Um dies zu vermeiden, ist es nötig, vor der Jodkaliumlösung Wasser zuzusetzen, das die Chloroformlösung der Jodchloride abscheidet und letztere vor der Einwirkung des Jodkaliums schützt. Harvey<sup>53)</sup> wendet dagegen ein, daß blinde Versuche durch den Wasserzusatz Halogen verlieren, wahrscheinlich infolge einer Substitution der verdünnten Essigsäure, denn wenn Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel verwendet wird, findet eine Verminderung des Jodtiters beim Schütteln mit Wasser nicht statt. Diesen Einwand erkennt Ingle für den blinden Versuch als richtig an, hält aber andererseits an der Überzeugung fest, daß die obige Reaktion eine beträchtliche Fehlerquelle bei vielen früheren Jodzahlbestimmungen gebildet habe. Zum Schluß hat Ingle noch einige Versuche mit Substanzen angestellt, welche dreifach gebundene Kohlenstoffatomepaare enthalten: Tolan, o-Nitrophenylpropionsäure, o-Nitrophenylacetylen. Es zeigte sich, daß die dreifache Bindung weniger Neigung zur Addition von Chlorjod zeigt als die doppelte. Nach einer Mitteilung von F. H. Moerk<sup>54)</sup> wird Stärkelösung durch einen geringen Zusatz von Kassiaöl ausgezeichnet haltbar. (Forts. folgt.)

### Phosphorsäurebestimmung.

Von Dr. F. RASCHIG, Ludwigshafen a. Rh.

(Eingeg. am 19.1. 1905.)

Die technisch-analytische Chemie wird beherrscht von dem Zuge, die zeitraubenden gewichtsanalytischen Operationen durch schnell ausführbare Titrationsmethoden zu ersetzen. Nachdem kürzlich<sup>1)</sup> G. v. Knorre gezeigt hat, daß man die Schwefelbestimmung in Pyriten mit großem Zeitgewinne gegenüber der Chlorbaryumfällung und mit vollkommener Genauigkeit so ausführen kann, daß man schwefelsaures Benzidin fällt und dessen

<sup>53)</sup> Chem. Centralbl. 1904, II, 1756.

<sup>1)</sup> Chemische Industrie 1905, 2.

Säuregehalt mittels  $1/10\text{-n}$ . Natronlauge titriert, ist dieses Ziel für eine der technisch wichtigsten analytischen Operationen, die Schwefelbestimmung in Kiesen, Blenden, Alaunen usw. erreicht; und es ist anzunehmen, daß die Benzidinmethode bald Allgemeingut der Untersuchungsschemiker sein wird. Es lag daher die Frage nahe, ob das dieser Methode zugrunde liegende Prinzip nicht erweiterter Anwendung fähig sei. Dieses Prinzip ist: Auswaschen eines in Wasser nicht ganz unlöslichen Niederschlags mit so geringen Wassermengen, daß der durch die Löslichkeit verursachte Fehler verschwindend klein wird. Die Möglichkeit, trotzdem die Mutterlauge vollständig aus dem Niederschlage zu verdrängen, ergibt sich aus der Anwendung von horizontalen Filterflächen; nur diese erlauben eine vollständig systematische Auslaugung.

Eine Substanz, die wohl noch häufiger als die Schwefelsäure zur analytischen Bestimmung kommt, ist die Phosphorsäure. Auch sie hat sich, wie bis vor kurzem jene, bislang der titrimetrischen Bestimmung entzogen; denn die Titration mit Uranitrat hat, weil zu umständlich, keine Verbreitung gefunden. Die gewichtsanalytische Bestimmung in Form von pyrophosphorsaurem Magnesium  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  beherrscht das Feld; bei ihr wird die Phosphorsäure in Form des, ähnlich dem Benzidinsulfate, nicht ganz unlöslichen Ammonium-Magnesiumsalzes,  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ , ausgefällt. Bisher wäscht man dieses Salz stets mit verd. Ammoniaklösung, in der es so gut wie unlöslich ist, aus. Sollte es sich nicht auch, ohne merklichen Fehler, mit genügend kleinen Mengen reinen Wassers vollständig auswaschen und dann durch Titration mit Nornalsäure bestimmen lassen?

Die letztere Frage hat sich vor einigen Jahren schon A. Hebebrand<sup>2)</sup> vorgelegt. Er fand, daß sich der Niederschlag unter Anwendung von Carminsaure als Indikator glatt titrieren ließ. Aber er wusch den Niederschlag auf die übliche Weise in einem gewöhnlichen Filter mit Ammoniak aus, und verdrängte das Ammoniak sodann durch Alkohol. Dies scheint aber einigermaßen zeitraubend und unbequem zu sein, denn nach einer Notiz von Böttcher<sup>3)</sup> hat sich die Methode nicht eingeführt. Die Frage dagegen, ob man den Niederschlag nicht mit reinem Wasser auswaschen könne, scheint bisher nicht studiert zu sein.

Buchs näherer Untersuchung wurde eine  $1/10\text{-n}$ . Lösung von phosphorsaurem Natrium hergestellt. Dieselbe enthielt also im Liter 3,1 g P; 20 ccm dieser Lösung, mit 10 ccm Magnesiamicshung gefällt, lieferten 0,2224 g  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (berechnet 0,2227 g). Von dieser Lösung wurden zwölftmal je 20 ccm mit 10 ccm Magnesiamicshung gefällt und der Niederschlag auf einem Saugfilter, wie ich es früher<sup>4)</sup> beschrieben habe, abgesogen. Das Filtrat läuft, wenn das Filter richtig vorbereitet und namentlich der Papierrand gut zu einem Wulst zusammengedrückt

war, absolut klar ab. Man schüttet es in das Fällungsgefäß, in dem sich noch Reste des Niederschlags befinden, zurück, schwenkt damit gut um (daher dient zur Fällung am besten ein Erlenmeyerkolben) und bringt es wieder auf das Saugfilter; wenn nötig, kann man dies auch zum dritten Male wiederholen. Auf diese Weise wurde jeweils der ganze Niederschlag, ohne ihn mit Wasser in Beziehung zu bringen, auf dem Filter gesammelt; und nun wurde im ersten Fall gar nicht, in den elf anderen mit steigenden Wassermengen ausgewaschen. Zum Schluß brachte man Filter sauit Niederschlag auf die früher beschriebene Weise in einen weithalsigen Kolben von etwa 200 ccm Inhalt, gab einen Tropfen Methylorangelösung hinzu und titrierte direkt mit  $1/10\text{-n}$ . Salzsäure. Die Titration verläuft außerordentlich schnell; der Niederschlag löst sich spielend leicht vom Papier fort; und der Farbumschlag erfolgt, wie bei allen phosphorsauren Alkalosalzen, wenn das primäre Salz  $\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{PO}_4$  gebildet ist. Ein Molekül des Niederschlags von  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  erfordert demnach zwei Moleküle HCl um das Magnesium herauszulösen. Die jeweils zur Anwendung gebrachten 20 ccm der  $1/10\text{-n}$ . Phosphorsäurelösung mußten also, im Falle die Analysen richtig ausfielen, 40 ccm  $1/10\text{-n}$ . HCl ergeben. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse mit Angabe der Waschwassermenge zusammengestellt:

Versuch	Waschwasser	$1/10\text{-n}$ . HCl.
1	0	45,1
2	1	42,6
3	2	41,7
4	3	40,6
5	4	40
6	5	40
7	10	40
8	20	39,8
9	40	39,6
10	80	39,2
11	160	38,7
12	320	37,2.

Die Versuche lehren zunächst, daß bei Niederschlagsmengen von 2—3 Dezigrammen, wie sie wohl die Regel bilden werden, und bei Anwendung von zwei Papierfiltern von 46 mm Durchmesser, welche auch für weit größere Niederschlagsmengen ausreichen würden, 4 ccm Waschwasser genügen, um die alkalische Mutterlauge so vollständig zu entfernen, daß sie durch Titration nicht mehr nachweisbar ist. Sie zeigen ferner, daß erst bei Wassermengen von 20 ccm ein merklicher Bruchteil des Niederschlags in Lösung geht; doch beträgt der selbe nur  $1/2\%$  und bleibt damit völlig innerhalb der Grenzen der üblichen Analysenfehler. Bei 40 ccm Wasser kommt der Fehler auf 1%; auch einen solchen Fehler wird man noch nicht groß nennen können, wenn man sieht, daß die Schwefelbestimmungen<sup>4)</sup> der Mitglieder der Internationalen Analysenkommission für dasselbe Pyritmuster von 48,332% bis zu 49,15% S ergaben, also mit 0,8% um den Mittelwert schwankten. Bei 80 Wasch-

<sup>2)</sup> Z. anal. Chem. 37, 217.

<sup>3)</sup> Lunge, Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, 5. Auflage. 2. Band. S. 401.

<sup>4)</sup> Diese Z. 1903, 818.

<sup>5)</sup> Chem. Industr. 1905, 5.

wasser kommt der Fehler auf 2%, bei 160 auf 3,5% und bei 320 auf 7%.

Die feine Verteilung des Niederschlags in Wasser durch Schütteln und Auflösen des Filters in seine Fasern, welche bei der Titration des Benzidinsulfats zweckmäßig ist, kann hier vollständig unterbleiben. Die Methode läßt sich daher jener gegenüber noch etwas vereinfachen; man packt nach dem Auswaschen das Filter mittels einer Pinzette an seinem Wulst, zieht es samt dem Niederschlag von der Filterscheibe ab und wirft es in ein Becherglas. Die geringen Mengen des Niederschlags, welche an der Pinzette und dem Trichter haften bleiben, spült man mit möglichst wenig Wasser ab, denn je größere Flüssigkeitsmengen man der Titration unterwirft, desto schwieriger wird der Farbenwechsel bei Methylorange erkennbar.

Will man auf Grund der mitgeteilten Erfahrungen eine Analysenvorschrift für Phosphate angeben, so wird dieselbe folgendermaßen lauten müssen: Man wäge etwa so viel Substanz ab, daß die Lösung nicht über 0,15 g  $P_2O_5$  enthält, aber auch nicht allzuviel darunter. Da 0,142 g  $P_2O_5$  40 ccm  $1/10$ -n. Salzsäure entsprechen, so reicht man dann mit einer Bürettefüllung von 50 ccm aus. Die Lösung wird in einem Erlenmeyerkolben mit Magnesiamischung gefällt und der Niederschlag auf einem horizontalen doppelten Saugfilter von 40 mm Durchmesser, dessen Rand am Trichter gut zu einem Wulst zusammengedrückt ist, gesammelt, wobei man das klare Filtrat benutzt, um auch die letzten Reste aus dem Fällungskolben auf das Filter zu bringen. Man saugt die Mutterlauge möglichst vollständig ab, gießt dann auf einmal 10 ccm Wasser auf das Filter, wenn dieses abgelaufen ist, zur Sicherheit noch einmal 5 ccm und saugt wieder, bis am Trichterhals keine Tropfen mehr fallen. Sodann entfernt man die Saugflasche von der Luftpumpe, packt das Filter mittels einer Pinzette an seinem Rande, zieht es ab und wirft es in ein Becherglas, am besten mit der Niederschlagsseite nach oben. Darauf spült man Pinzette und Trichter mit so wenig wie möglich Wasser ab (20 ccm werden immer hinreichen), gibt einen Tropfen Methylorangelösung hinein und titriert unter Umschwenken oder auch Schlägen mit einer Gummifahne bis zum Farbenumschlag. Gerade hervorragend scharf ist dieser nicht; aber man wird sich bei einiger Übung doch nie um mehr als einen Tropfen = 0,05 ccm  $1/10$ -n. Salzsäure irren. Gut wird es immerhin sein, wenn man übertitriert und das Zuviel mit  $1/10$ -n. Natronlauge wegnimmt.

## Das Meyersche Tangentialsystem für Schwefelsäurefabrikation.

Von Dr. W. HESS.

(Eingeg. d. 3.2. 1905.)

Unter dieser Überschrift versuchen die Herren E. Hartmann und F. Benker<sup>1)</sup> darzutun,

<sup>1)</sup> Diese Z. 1904, 554.

dass das Oblongsystem dem Tangentialsystem in jeder Beziehung überlegen ist.

Ohne auf die theoretischen Erwägungen, welche die beiden Herren im wesentlichen zu ihrer Ansicht veranlassen einzugehen, möchte ich im nachfolgenden nur einige Erfahrungen mitteilen, welche mit dem Tangentialsystem der „Chemischen Dünnerfabrik Rendsburg“ gemacht wurden, zumal dieselben wohl geeignet sein dürften, einige schwere Bedenken der Herren Hartmann und Benker gegen das Tangentialsystem zu beseitigen.

Das fragliche, am 24./2. 1900 in Betrieb gesetzte Rendsburger System besteht aus 6 gleichen Kammern von 9,28 m Durchmesser und 6,9 m Höhe entsprechend rund 2800 cbm Kammerraum. Die Kammern erhielten die von den Öfen kommenden Gase ursprünglich aus zwei parallel geschalteten Glovern, deren Austrittsrohre getrennt in die erste Kammer einmündeten. Da die lange fortgesetzten Versuche, auf diese Weise einen gleichmäßigen und rationellen Betrieb zu erzielen, fehlgeschlagen, wurde nur ein Glover benutzt, während der zweite außer Betrieb gesetzt und entsprechend umgebaut wurde. Am 4./9. 1902 wurde dann dieser erheblich vergrößerte Glover in Betrieb genommen; seitdem ist durch diesen allein gearbeitet worden. Von der Inbetriebssetzung bis heute hat nur im Jahre 1901 eine 14tägige Pause stattgefunden, so daß die gesamte Apparatur nunmehr eine fast 5jährige Betriebszeit hinter sich hat.

Zur Absorption der Stickstoffverbindungen sind zwei gleich große Gay-Lussacs vorhanden, von denen der erste die von dem zweiten kommende schwach nitrose 60er Säure erhält. Die Zugverhältnisse sind sehr günstig, da ein 40 m hoher mäßig belasteter Schornstein die Endgase aufnimmt. Bei normalem Betriebe wirkt auf die 6. Kammer eine Saugkraft von mindestens 4 mm Wassersäule, so daß die 6., 5. und 4. Kammer stets, meist auch noch die 3. Unterdruck hat, und die Gase somit den größten Teil des Systems nicht pressend, sondern saugend passieren.

Als Maximaltemperatur der 1. Kammer wurde selbst im heißesten Sommer  $90^{\circ}$  nur selten erreicht, und ebenso selten ging bei strenger Kälte die Temperatur unter  $80^{\circ}$  herunter. Die 2. Kammer hat bei gutem Kammergeänge  $2-3^{\circ}$ , die 3. etwa  $10^{\circ}$  weniger wie die 1. Kammer. Kammer 4 hat  $60$  bis  $70^{\circ}$ , Kammer 5  $50-60^{\circ}$ , und die 6. Kammer endlich  $30-40^{\circ}$ . Letztere Temperatur von  $40^{\circ}$ , welche bei den hiesigen alten Oblongsystemen nur ausnahmsweise erreicht wird, konnte bei dem Tangentialsystem im Sommer sehr häufig beobachtet werden, ohne daß die Beschaffenheit der Nitrose dadurch im geringsten gelitten hätte.

Was nun die Leistung des Systems betrifft, so ist eine Leistung von über 6 kg Säure  $50^{\circ}$  Bé. pro cbm in 24 Stunden nur in den Wintermonaten überschritten worden, während in dem außergewöhnlich heißen Sommer des vergangenen Jahres erheblich weniger produziert wurde. Ein Bild über Produktion, Verbrauch von Salpetersäure usw. mögen die nachstehenden Betriebsergebnisse des Jahres 1904 geben: